

REMARKS

Reconsideration of the subject application in light of the following remarks, pursuant to and consistent with 37 C.F.R. § 1.116, are thus respectfully requested.

1. Status of the Claims

The status of the claims following entry of the amendments is as follows:

Claims canceled: 5 and 16

Claims pending: 1-4 and 6-15

Claims rejected: 1-4 and 6-15

2. Information Disclosure Statement

Applicants appreciate the Office's acknowledgement of the Information Disclosure Statement submitted November 20, 2009.

3. Rejection of the Claims Under 35 U.S.C. § 103(a)

The Office maintains the rejection of claims 1-4 and 6-15 under 35 U.S.C. § 103(a) over **Kanebo Ltd, JP 06-292544** ("Kanebo") in view of **Rusoff**, U.S. Patent No. 2,957,769 ("Rusoff").

Kanebo allegedly teaches preparing a beverage containing fat/oil. Office Action, page 2. Kanebo allegedly teaches (1) mixing an extracted solution of cacao nibs with water and an emulsifying agent; (2) heating the mixture to less than 85°C; (3) homogenizing the mixture to create a stable beverage solution; and (4) including milk in the beverage. *Id.* The homogenization step allegedly results in a stable beverage solution. *Id.* The Office admits that Kanebo fails to teach or suggest using a centrifuge. *Id.*

Rusoff allegedly teaches (1) extracting cocoa beans with hot water, and (2) filtering the extract to remove insoluble solids. *Id.*, at 2-3. Rusoff allegedly describes using a centrifuge to filter the cocoa extract. *Id.*, at 3. The Office apparently applies Rusoff to teach the use of a centrifuge to produce a cacao extract containing smaller particles. *Id.*, at 3.

Applicants traverse the rejection for at least the following reasons.

3.1. The references fail to adduce *prima facie* obviousness

To render a claim obvious, both the suggestion of the claimed invention and the expectation of success must be in the prior art, not from the disclosure of the claimed invention. *In re Dow Chem. Co.*, 837 F.2d 469, 5 U.S.P.Q.2d 1529 (Fed. Cir. 1988). Additionally, “obviousness requires a suggestion of *all* limitations in a claim.” *CFMT, Inc. v. Yieldup Int’l Corp.*, 349 F.3d 1333, 1342, 68 U.S.P.Q.2d 1940, 1947 (Fed. Cir. 2003) (emphasis added). The office must also establish that one of ordinary skill in the art would have had a reasonable expectation of success to practice the claimed invention. *In re Vaeck*, 947 F.2d 488, 493, 20 U.S.P.Q.2d 1438, 1442 (Fed. Cir. 1991).

Each of independent claims 1 and 15 recites, *inter alia*, (1) removing insoluble solids from a hot water extract of cacao nibs through a two-phase (solid-liquid) separation with a disk centrifuge to obtain a fat/oil-rich extract, and (2) homogenizing “at a pressure of about 50-200 kg/cm².” The cited references fail to teach or suggest at least these elements.

The Office admits that Kanebo, the primary reference, fails to teach using a centrifuge to remove insoluble solids. Kanebo actually teaches using *a paper filter* to remove insoluble solids from a cacao nib extract. See Kanebo English translation, page 19, [0031]. The Office relies upon Rusoff as the secondary reference to cure this defect of Kanebo. However, Rusoff merely mentions “centrifuge” or “centrifugation” *once* in the entire document:

Moreover, the other methods of extraction employed required a filtration step. Such filtration may be effected by any conventional means such as a plate and frame filter, a filter wheel and, of course a *centrifuge* may be employed if desired.

Rusoff, col. 4, lines 65-70 (emphasis added). Rusoff fails to teach or suggest treating the extract with the presently recited “disk centrifuge for two-phase (solid-liquid) separation.”

The Office argues that (1) the selection of a disk centrifuge would be expected to perform the same function as filtration; and (2) a skilled artisan would have expected a centrifuge to effect the recited two-phase (solid-liquid) separation. Office Action, page 4. Applicants disagree. To render the presently claimed methods obviousness, a skilled artisan must have had

some apparent reason to select the claimed centrifugation—"a disk centrifuge for two-phase (solid-liquid) separation"—among various centrifugation methods available. *See Ex parte Whalen*, 89 U.S.P.Q.2d 1078, 1084 (Bd. Pat. App. & Int. 2008) (precedential). Applicants note that Rusoff may teach using a centrifuge generally, but not a disk centrifuge. Nor does Rusoff suggest using, as presently claimed, a *disk* centrifuge to achieve two-phase (solid-liquid) separation. Applicants note that there are many known centrifugation methods as well as many types of corresponding centrifuges suitable for various applications.¹ For example, a disk centrifuge is a special type of centrifuge that is suitable for separating the liquid into thin layers.² Applicants further note that various centrifugation methods are available for preparing a chocolate drink. For example, the Office is directed to **Terauchi et al.**, U.S. 4,871,562 ("Terauchi")³, which teaches using a centrifuge to achieve a *three-phase separation* during the

¹ There are at least five types of centrifuge:

- preparative centrifuge
- analytical centrifuge
- angle fixed centrifuge
- swing head centrifuge
- haematocrit centrifuge

Industrial centrifuges may otherwise be classified according to the type of separation of the high density fraction from the low density one :

- Screen centrifuges, where the centrifugal acceleration allows the liquid to pass through a screen of some sort, through which the solids cannot go (due to granulometry larger than the screen gap or due to agglomeration). Common types are :
 - Pusher centrifuges
 - Peeler centrifuges
- Decanter centrifuges, in which there is no physical separation between the solid and liquid phase, rather an accelerated settling due to centrifugal acceleration. Common types are :
 - Solid bowl centrifuges
 - Conical plate centrifuges

See Centrifuge, Wikipedia, The Free Encyclopedia, *available at* <http://en.wikipedia.org/wiki/Centrifuge#Types>.

² "The disk-type centrifuge consists of a vertical stack of thin disks in the shape of cones. The sedimentation takes place in the radial direction in the space between adjacent cones. This greatly reduces the settling distance and hence increases the rate at which the material is separated. The angle of the cones is designed so that upon reaching the inside surface of the cone the heavier material slides down along its surface in a manner that is similar to that of the 37° fixed-angle bottle centrifuge." *See* Disk-type centrifuges, *available at* <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/102850/centrifuge/1235/Disk-type-centrifuges>.

³ The Office cited Terauchi in the Office Actions mailed March 25, 2008 and March 23, 2009. The Office applied Terauchi as either a primary reference or a secondary reference in multiple § 103(a) rejections, which were subsequently withdrawn.

preparation of a chocolate drink.⁴ In the present case, the Office fails to provide any rationale why a skilled artisan would have been directed to such a specific type of centrifugation method or a special centrifuge, let alone why the centrifugation would have achieved the claimed separation. Accordingly, there cannot be direction to combine the elements as asserted by the Office in a manner that would have reasonably provided an expectation of success to practice the presently claimed methods. Rusoff thus fails to cure Kanebo's defects at least regarding the claimed centrifugation.

The Office further argues that ¶ [0006] of Kanebo teaches using a lower pressure of 200-250 kg/cm² to make a beverage having a fat content not exceeding 1.0%. Office Action, pages 3-4. Applicants disagree. Applicants submit that prior art references must be considered as a *whole*, including portions that would lead away from the claimed invention. *W.L. Gore & Assocs., Inc. v. Garlock, Inc.*, 721 F.2d 1540, 220 U.S.P.Q. 303 (Fed. Cir. 1983), *cert. denied*, 469 U.S. 851 (1984).

The cited references fail to teach homogenizing the obtained fat/oil-rich cacao nib extract under the recited pressure, *i.e.*, 50-200 kg/cm². The alleged teaching of the homogenizing pressure of 200-250 kg/cm² actually relates to **Katsumi** et al., JP 01-252273 ('Katsumi').⁵ Katsumi (in Japanese), its English Abstract, and partial translation are enclosed herewith as **EXHIBIT I**. Katsumi teaches preparing a *milk* beverage by mixing (1) the main ingredients including a *fat-containing milk component* with (2) an emulsifier consisting of a glycerin fatty acid ester, and (3) a stabilizer consisting of carageenan. *See* partial translation of Katsumi, claim 1; *see also* English Abstract of Katsumi. The resulting mixture is homogenized to obtain a beverage that is free from fat separation during storage. *See id.* The homogenization step is

⁴ Terauchi describes on col. 4, lines 16-28 that a mixture of the cacao mass or cocoa powder and hot water is subject to centrifugation to achieve a three-phase separation, resulting the following:

- 1) a mixture of a water-soluble portion and a fine particle portion;
- 2) cacao butter (fat/oil); and
- 3) an extraction residue.

⁵ "[0006] The method of a description is mentioned to JP,H1-252273, A as the other methods. After this method's adding a glycerine fatty acid ester and iota carrageenan to the raw material liquid which consists of a fat content milk constituent, dissolving in it and carrying out preliminary emulsification with a high-speed-stirring machine, it unifies and ranks second by the pressure of 200-250kg/cm²." English translation of Kanebo.

preferably “carried out at 65-70°C under a pressure of 200-250 kg/cm².” See English Abstract of Katsumi. At best, Katsumi and/or Kanebo may teach homogenizing *milk fat* in a beverage at the pressure of 200-250 kg/cm². Neither Katsumi nor Kanebo suggests homogenizing a cacao fat/oil-rich extract under the claimed pressure range. The secondary reference, Rusoff, is relied upon for its purported teachings as to centrifugation. Rusoff does not teach homogenizing a cacao fat/oil-rich extract, let alone homogenizing under pressure. Accordingly, Rusoff fails to cure Kanebo’s defects at least regarding the claimed homogenization step.

Applicants further submit that a skilled artisan, given the teachings of Katsumi and/or Kanebo as to processing a beverage containing milk fat, would not have been directed to homogenizing the claimed cacao fat/oil-rich extract at a pressure of 200-250 kg/cm². First, milk fat differs from cacao fat as to the chemical composition and physical properties. The Office is respectfully directed to **Fujita, *Shokuyo-yushi (Edible Fat and Oil)***, April 5, 2000 by Saiwa Shobo, first full paragraph at page 185 and partial translation (enclosed as **EXHIBIT II**) (“Fujita I”). According to Fujita I, milk fat has a complex fatty acid composition. See, e.g., **Fujita, 19 SHOKUHN KAKO GIJUTSU (FOOD PROCESSING TECHNOLOGY) 73**, 1999 and partial translation (enclosed as **EXHIBIT III**) (“Fujita II”). For example, milk fat, but not cacao butter, contains hydrophilic triglycerides encompassing butyrate. See *id.* Further, milk fat tends to form fine crystals and maintain β' -crystals, because of its complex fatty acid composition. See Fujita I. On the other hand, cacao butter and/or cacao fat tend to form large crystals because of their simple fatty acid composition. See *id.* Given their different chemical compositions, it is easier to prepare and maintain a stable emulsion from milk fat than from cacao fat. See *id.* For example, Kanebo describes that an emulsified beverage containing cacao fat as the fat component tends to become unstable, e.g., forming a ring layer when the fat content is 1% or less. The cacao fat aggregates and irreversibly coagulates upon refrigerated storage. See Kanebo, ¶ [0003]. There is no evidence on the record addressing how and why a skilled artisan knowing the above-discussed differences would have been directed to apply a procedure suitable for processing milk fat-containing beverages to a cacao fat-containing beverage. Finally, there is

no discussion as why the procedure would have worked predictably for the cacao fat-containing beverage given this evidence to the contrary.

Additionally, Kanebo describes various disadvantages of Katsumi's method, *e.g.*, (1) the resulting beverage is not suitable for long-term storage; and (2) the flavor of the resulting beverage deteriorates. *See id.*, ¶ [0006]. Kanebo further teaches away from the claimed homogenization pressure by stating the following:

The aforesaid homogenizing pressure is set to 500 kg/cm² or higher, preferably from 700 to 1500 kg/cm². If the pressure is lower than 500 kg/cm², insufficient homogenization results, and the particle size of the water-insoluble component is not reduced; as a consequence, a cream layer is formed in long-term storage.

See id., ¶ [0022]. Kanebo teaches that the homogenizing pressure must be higher than 500 kg/cm², which is outside the claimed range. The Office fails to provide evidence why a skilled artisan would have adopted Katsumi's teachings given Kanebo's explicit teaching away. Applicants submit that it is error to find obviousness where references "diverge from and teach away from invention at hand." *See W.L. Gore & Assoc.*, 721 F.2d at 1550, 220 U.S.P.Q. at 311.

Thus, Kanebo and Rusoff, alone or viewed in combination, fail to teach (1) removing insoluble solids from a hot water extract of cacao nibs through a two-phase (solid-liquid) separation with a disk centrifuge, and (2) homogenizing at the claimed pressure. Without all claim elements taught, there can be no expectation of success that the presently claimed methods would have worked predictably.

Furthermore, to establish *prima facie* obviousness using a combination of multiple references, the Office must show that the combination or modification must have expected and predictable results. *See* M.P.E.P. § 2143. The Office fails to fulfill this requirement. The primary reference, Kanebo, is directed to providing a stable emulsified beverage. Kanebo does not seek to produce a rich chocolate drink with a smooth texture and no graininess. The secondary reference, Rusoff, fails to teach a rich chocolate drink or a means of preparing an emulsified rich chocolate drink that also lacks graininess. Instead, Rusoff provides a fat-free drink. Thus the two references, by using different methods and materials, solve different

problems. There is no guidance provided by either Kanebo or Rusoff to solve the problem—preparing a rich chocolate drink without graininess—which is solved by the presently claimed method. Applicants note that the only way the Office appears to achieve combining the references is through the hindsight roadmap of Applicant's own Specification. It is not permitted in an obviousness analysis to pick and choose between all the options and teachings presented by each of the references to arrive at the combination of limitations as presented in the claims. See e.g., *AKZO N.V. v. United States Int'l Trade Comm'n*, 808 F.2d 1471, 1781, 1 U.S.P.Q.2d 1241, 1246 (Fed. Cir. 1986) (one "cannot pick and choose among individual parts of assorted prior art references as a mosaic to recreate a facsimile of the claimed invention.").

3.2. The Office mischaracterizes the references and the presently claimed methods

The Office argues, "[t]he final cocoa extract [of Rusoff] is said to contain 2-6[%] solids (column 4, lines 72-74), *as required in claim 6*." Office Action mailed March 9, 2010, page 3 (emphasis added).⁶ The Office apparently relies on this statement to apply the secondary reference Rusoff.

Applicants note that the Office mischaracterizes Rusoff and/or the presently claimed methods. Rusoff states, "*the concentration of solids in the extract of cacao material obtained in accordance with the present invention is 2-6%.*" See Rusoff, col. 4, lines 72-74 (emphasis added). The described percentage of Rusoff, i.e., 2-6%, thus refers to the content of the dissolved solids in the obtained cacao extract. Claim 6 actually recites, *inter alia*, "the cacao nib extract after removal of insoluble solids *has a cacao fat/oil content of 1 g to 200 g when calculated per kg of cacao nibs* before being extracted." Claim 6 thus recites the proportion of fat/oil, i.e., 0.1% to 20%, of the cacao nibs being extract. The percentage of Rusoff and the presently recited proportion in claim 6 are incomparable, because they refer to at least different ingredients (solids vs. fat/oil). Accordingly, the Office fails to provide a reason why Rusoff

⁶ The Office is silent as the Applicants' arguments presented in the Amendment / Response filed June 9, 2010.

would have been applied as a secondary reference to teach the alleged limitation—Rusoff does not teach the alleged limitation of claim 6.

The Office newly argues, “Applicant argues that Rusoff is directed to preparing a fat-free extract for cacao but applicant’s chocolate drink also has a *limited amount* of fat.” Office Action, page 5 (emphasis added). The Office apparently attempts to argue that Rusoff is not sufficiently different from the presently claimed method to be considered as teaching away.

Applicants disagree. First, Rusoff teaches (1) removing fat/oil from an extract, and (2) using water as the preferred extracting solvent to avoid extraction of fat. *See e.g.*, Rusoff, col. 2, line 72 to col. 3 line 3; col. 3, lines 55-56. Particularly, Rusoff states, “*Removal of fat* insures complete solubility for the flavor extract.” *See id.*, col. 3, lines 9-10 (emphasis added). The presently claimed method recites *inter alia* preparing “a cacao fat/oil-*rich* chocolate drink.” *See, e.g.*, the Specification, first full paragraph on page 5 (“[The chocolate drinks thus produced] further have an excellent flavor because of their *high* cacao fat/oil content.”) (emphasis added). Thus, the drink produced by the claimed methods is opposite to Rusoff’s fat-free drink. The Office fails to provide any analysis or reasoning as to (1) why the presently recited fat/oil-rich drink allegedly contains “a *limited amount* of fat” in view of the explicit description (“*fat/oil-rich*”); and (2) why a skilled artisan would have adopted a method for one purpose (preparing a fat-free drink) for another opposite purpose (preparing a fat-rich drink), let alone that the method for one purpose would have worked for another opposite purpose. Accordingly, the Office’s argument is unsupported for at least the above stated reasons.

Given at these arguments, claims 1 and 15 are non-obvious over cited references. Dependent claims 2-4 and 6-14 are likewise nonobvious for at least the same reasons. Accordingly, Applicants respectfully request withdrawal of the obviousness rejection and allowance of the claims.

CONCLUSION

In view of the above arguments and amendments to the claims, Applicants submit that the claims are in condition for allowance and respectfully request reconsideration and timely allowance of the claims.

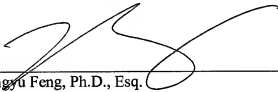
Should the Office have any questions or comments regarding Applicants' amendments or response, please contact Applicants' undersigned representative at (202) 230-5119. Furthermore, please direct all correspondence to the below-listed address.

In the event that the Office believes that there are fees outstanding in the above-referenced matter and for purposes of maintaining pendency of the application, the Office is authorized to charge the outstanding fees to Deposit Account No. 50-0573. The Office is likewise authorized to credit any overpayment to the same Deposit Account Number. If an Appeal fee is required to maintain pendency of the present application, the Office is authorized to charge the Appeal fee to the deposit account above and use this paper as a constructive Notice of Appeal.

Respectfully Submitted,

Date: January 21, 2011

By:



Zhengyu Feng, Ph.D., Esq.
Registration No. 66,816

DRINKER BIDDLE & REATH LLP
Customer No. **55694**
1500 K Street, N.W., Suite 1100
Washington, D.C. 20005-1209
Tel. No.: (202) 842-8800
Fax No.: (202) 204-0289

EXHIBIT I

Katsumi et al., JP 01-252273 (in Japanese), its English Abstract, and partial translation

⑮ 公開特許公報(A) 平1-252273

⑯ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 平成1年(1989)10月6日

A 23 L 2/00
A 23 C 9/152
A 23 L 2/38

A-6926-4B
Z-8114-4B
P-6926-4B 審査請求 未請求

請求項の数 9 (全6頁)

⑱ 発明の名称 保存中に脂肪分離のない乳類飲料及びその製造法

⑲ 特 願 昭63-78098

⑳ 出 願 昭63(1988)4月1日

㉑ 発 明 者 老 勝 美 埼玉県入間郡鶴ヶ島町大字中新田15-4

㉒ 発 明 者 吉 田 文 江 埼玉県川越市仙浪町3-9-8

㉓ 発 明 者 金 沢 秀 次 埼玉県入間市春日町2丁目14番地8-508

㉔ 出 願 人 雪印乳業株式会社 北海道札幌市東区苗穂町6丁目1番1号

㉕ 代 理 人 弁理士 宮田 広豊

明 細 書

1. 発明の名称

保存中に脂肪分離のない乳類飲料及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 脂肪分含有乳成分と甘味成分を主成分とする乳類飲料に、グリセリン脂肪酸エステルからなる乳化剤及び(i)-カラギーナンからなる安剤を配合し、均質化して成る保存中に脂肪分離のない乳類飲料。

(2) 乳類飲料は、コーヒー成分を含有するものである請求項(1)に記載の乳類飲料。

(3) 乳類飲料は、果汁もしくはビユレーを含有するものである請求項(1)に記載の乳類飲料。

(4) グリセリン脂肪酸エステルを0.05~0.10重量%と(i)-カラギーナンを0.03~0.06重量%配合した請求項(1)に記載の乳類飲料。

(5) 脂肪分含有乳成分からなる原料液にグリセリン脂肪酸エステル及び(i)-カラギーナンを加

えて加熱溶解したものを、高速攪拌機にて予備乳化した後、高圧均質機で均質化し、次いでコーヒー抽出液もしくは果汁類と甘味成分を加え、得られた混合液を加熱殺菌するとともに再度均質化を行うことを特徴とする保存中に脂肪分離のない乳類飲料の製造法。

(6) 上記加熱殺菌をレトルト式で行う場合には均質化処理を同時的に行う請求項(5)に記載の製造法。

(7) 上記加熱殺菌を直接又は間接プレート式で行う場合には、加熱殺菌後に均質化処理を行う請求項(5)に記載の製造法。

(8) 上記予備乳化を、回転数10,000rpm以上の高速攪拌で行う請求項(5)に記載の製造法。

(9) 上記均質化を、65~70℃の温度で200~250kg/cm²の圧力下で行う請求項(5)に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、脂肪分含有乳成分と甘味成分をベ-

スとする乳類飲料を缶や紙パック等の容器に充填して、市場で長期間流通や保存する場合、上記乳成分中の脂肪が分離して表面に浮上することのない乳類飲料及びその製造法に関する。

なお、ここでいう「脂肪含有乳成分」とは、牛乳、生クリーム、バター、全脂粉乳等の乳成分並びに脱脂粉乳にバターや植物性油脂を加えたものの等を包含する。

従来の技術

現在市販されている脂肪含有乳成分をベースとする乳類飲料（砂糖などの甘味成分、コーヒー成分又は果汁類、着色料、香料等を含んでいる）は缶もしくは紙パック等の容器に充填された形態で市場に供給されているが、その流通過程での長期保存において、それに含まれる脂肪分が比重差により上層部にリング状に浮上してくるという問題がある。例えば、脂肪分を 0.5～1.0 重量%含む乳類飲料では、1 ヶ月前後の保存下で 3mm 以上の帯状クリームラインを生成する。

3

の保存により脂肪分が浮上することが避けられず、したがって、飲料内容物の組成が不均一となり、外観及び風味が著しく損なわれるという品質上の問題が生ずる。

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記乳類飲料にみられる問題点に鑑みなされたものであつて、乳類飲料を缶や紙パック等の容器に充填して長期間保存しても脂肪分の分離による浮上が生ぜず、したがって一定の品質を長期に亘って維持し得る乳類飲料及びその製造法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

本発明に係る乳類飲料は、脂肪分含有乳成分をベースとし、これに砂糖のような甘味成分、更にはコーヒー成分や果汁類、着色料、香料等を含有したものに、グリセリン脂肪酸エステルからなる乳化剤と (i)-カラギーナンからなる安定剤とを組合わせて配合して均質化したことを特徴とする。すなわち、上記乳化剤と安定剤とを組合わせて乳

従来、このような脂肪分浮上の防止対策として、モノグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリン脂肪酸エステル、シロ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの 1 種もしくは 2 種以上からなる乳化剤を添加して乳化分散性を高めることにより、上記脂肪分の浮上を低減させることが提案されている（特開昭56-18578号、特開昭59-95847号、特開昭56-164743号、特開昭61-242567号）。

また、上記乳類飲料の原料液に上記乳化剤を加えて加熱、溶解したものを高速均質機（150～250kg/cm²）で均質化して脂肪球を微細化した後、加熱殺菌する方法（レトルト式加熱殺菌法では飲料を容器に充填、捲締後殺菌を行い、直接又は間接プレート式加熱殺菌では、殺菌後、冷却して容器に充填する）が行われている。

しかし、上述した従来法では、乳化剤の添加と高圧均質機による均質化を行って飲料中の脂肪球を微細化しても、高温下での殺菌処理及び長期間

4

間飲料に配合し、均質化することにより、長期間の保存下においても飲料中の脂肪分が分離して浮上することのない乳類飲料を提供することが可能となる。

本発明における上記乳化剤の配合量は、0.05～0.10 重量%が好ましく、一方上記安定剤の配合量は 0.03～0.06 重量%が好ましい。因に、上記乳化剤の配合量が上記範囲よりも多くなりすぎると、飲料中のホエー分離が生じ、粘度も増加して風味が低下し、一方、少なすぎると脂肪の分離防止効果が低下するので留意する必要がある。

また、上記安定剤についてもその配合量が上記範囲よりも多くなりすぎると飲料の粘度が増加して風味が損われ、一方少なすぎると脂肪の分離防止効果が低下するようになる。

次に、本発明に係る乳類飲料は下記のようにして製造される。

牛乳、生クリーム、バター、全脂粉乳並びに脱脂粉乳にバターや植物性油脂を添加したものの等の

脂肪分含有乳成分と水との混合液に、グリセリン脂肪酸エステルからなる乳化剤と (i)-カラギナンからなる安定剤を加えて、65~70℃程度の温度で加熱溶解した後、高速攪拌機(10,000rpm、10分間)により攪拌して上記混合液中の脂肪球を直径3~10 μ mになるように細分化(予備乳化と称する)し、次いで得られた混合液を高圧均質機(200~250kg/cm²、65~70℃)により脂肪球を更に0.5 μ m以下になるように微細化する。次いで、この脂肪球を微細化した混合液に、糖類のような甘味成分、コーヒー成分または果汁類、着色料、香料等を加え加熱殺菌する。この加熱殺菌にあたっては、加熱をレトルト式加熱殺菌法(121℃、25分間)で行う場合には、その時点で再度上記の高圧型均質機による均質化を行って脂肪球を0.5 μ m以下に微細化すると共に液の均一分散性を高めた後に、常法に従い缶に充填し、撻撻、殺菌及び冷却を行って製品とする。一方、殺菌を直接又は間接プレート式加熱殺菌法(140~150℃、2~3秒間)で行う

場合には、加熱殺菌後、再度上記の高圧型均質機による均質化を行って脂肪球を0.5 μ m以下に微細化すると共に液の均一分散性を高めた後に、冷却し充填を行って製品とする。

本発明による製造法では、上述したように、原料液を高速攪拌機により予備乳化したものを高圧型均質機で均質化することが特徴であつて、両者を組合わせて行うことにより、飲料における脂肪分の分離、浮上が有効に防止できる。

因に、上記予備乳化による脂肪分浮上の防止効果は、攪拌回転数により影響されるものであつて、例えば回転数が10,000rpmより低くなるに伴つて、以後の加熱殺菌処理により脂肪分の浮上防止効果が損われるようになるので留意する必要がある。

以下実施例により本発明及びその効果を具体的に説明する。

実施例 1

原料液の配合：

表 1 に示す基本配合により原料液を調製した。

表 1 (wt%)

原 材 料	配 合 量
脱 脂 粉 乳	5.78
無 塩 パ タ ー	0.79
砂 糖	7.07
コ ー ヒ ー エ キ ス	1.00
グリセリン脂肪酸エステル	0.07
(i)-カラギナン	0.04
菓 曹	0.10
香 料	0.15
着 色 料	—
水	85.00
計	100.00

乳類飲料の製造：

上記表 1 に示した原材料のうち脱脂粉乳と無塩バターからなる乳成分と水との混合液に、グリセリン脂肪酸エステルと (i)-カラギナンとをそれぞれ加えて65~70℃の温度に加熱、溶解した。

得られた混合液を高速攪拌機を用い、65~70℃の温度で10,000rpmの回転数で10分間予備乳化して該溶液中の脂肪球を平均5~7 μ mになるように微細化した。

次いで、溶液を高圧型均質機を用い、65~70℃の温度で200kg/cm²の均質圧力で行って脂肪球を0.5 μ m以下に微細化した後、表 1 に示した砂糖、コーヒーエキス並びにオレンジ果汁、重曹、着色料及び着色料をそれぞれ添加した。

得られた各種混合液を間接プレート式加熱殺菌法により 150℃で 2 秒間殺菌を行い、次いで高圧型均質機を用い、上記と同様にして脂肪球を微細化した後、冷却して容器に充填した。

上述のようにして得られた製品について、20℃の温度下に 1 ヶ月間保持した後、脂肪分の浮上量、粘度及び官能上の評価を調べた。結果は表 2 に示すとおりである。なお、グリセリン脂肪酸エステル及び (i)-カラギナンの無添加のもの（比較例 1）、及びそれらをそれぞれ単独で添加したもの

の(比較例2並びに3)についても同様に調べた結果を併せて表2に示した。

尚、表中の脂肪浮上量の測定は、外径41.2mm、高さ125.5mmの透明バイアル瓶に製品を100g充填、加熱殺菌、冷却後保存サンプルとし、その脂肪層の厚さをノギスで測定したものである。

表 2

	実測値	比較例			備 考
		1	2	3	
グリセリン脂肪酸エステル (%)	0.07	—	0.07	—	
(i)-カラギーナン (%)	0.04	—	—	0.04	
官能評価	(-)	(mm)	(mm)	(mm)	外観上の変化に基づいて測定
脂肪分の浮上量 (mm)	0	3.0以上	2.5	2.5	
粘度 (cP)	4.9	4.6	4.7	3.9	東京計器社製 VISCOSIC ELII ROTON N-24 使用
結 果					

(注) 官能評価の (-) ~ (mm) は下品を表わす。

(-) 変化なし、(+) 僅かに変化あり、(++) 稍々変化あり、(==) 著しく変化あり。

(mm) 可成り変化あり、(mm) 著しく変化あり。

1 1

実施例 2

原料液の配合

表3に示す基本配合により原料液を調製した。

表 3

(wt%)

原 材 料	配合量
脱 脂 粉 乳	7.00
無 塩 バ タ ー	1.00
砂 糖	10.00
オレンジ果汁	5.00
グリセリン脂肪酸エステル	0.07
(i)-カラギーナン	0.04
重 曹	0.10
着 香 料	0.20
着 色 料	0.10
水	76.49
計	100.00

乳類飲料の製造:

実施例1に記載と同様の手順で行った。ただし、

1 2

加熱殺菌は、レトルト式加熱殺菌法により121℃で25分間行い、その後高圧型均質機を用いて65～70℃の温度で200kg/cm²に均質化を行った。

得られた製品について実施例1に記載したと同様にして調べた結果を表4に示す。また、比較(比較例4～6)として実施例1に示したと同様のものについて調べた結果も併せて表4に示した。

表 4

項目	実施例 2	比較例			備 考
		4	5	6	
グリセリン脂肪酸 エステル (%)	0.07	—	0.07	—	
(i)-カラギーナンの (%)	0.04	—	—	0.04	
官能基価 脂肪酸の浮上量 (mm)	(—)	(mm)	(mm)	(mm)	外観上の変化に著いて測定
結 果	0	3.0	2.7	2.5	
粘 度 (cp)	7.2	4.3	5.0	4.9	実施例 1 と同様に測定

(注) 官能基価の測定は実施例 1 と同様。

1 5

表 5

項目	1	2	3	4	5	6	7	8
グリセリン脂肪酸 エステル (%)	0.03	0.10	0.15	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
(i)-カラギーナンの (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.04	0.05	0.08
官 能 基 価	(mm)	(—)	(—)	(—)	(mm)	(—)	(—)	(—)
結 果	3.0以上	0	0	0	2.5	0	0	0
粘 度 (cp)	4.3	5.4	6.6	8.0	4.7	5.4	7.6	8.5

1 6

実施例 3

本例は、本発明において乳化剤及び安定剤としてそれぞれ用いるグリセリン脂肪酸エステルと (i)-カラギーナンの配合量の変化が製品に与える影響を調べた結果を示したものである。なお、製品は実施例 1 に記載した手順に従って製造した。結果は表 5 に示すとおりである。

表 5 にみられるとおり、乳化剤及び安定剤の配合量が多くなるに伴い、粘度及び風味が低下し、特に乳化剤が多くなるとホエーの分離が生ずるようになる。

また、上記結果からグリセリン脂肪酸エステルの好ましい配合量は 0.05～0.10 重量%、(i)-カラギーナンの好ましい配合量は 0.03～0.06 重量%の範囲であることがわかる。

実施例 4

本例は、本発明において安定剤として用いる (i)-カラギーナンの他、(k)-カラギーナンの (k)-カラギーナンの比に乳類飲料に対する安定効果が優れていることを示したものである。

なお、試験に供した製品は実施例 1 に記載と同様の手順により製造した。結果は表 6 に示すとおりである。

表 6

試験 No.	1	2	3	備 考
グリセリン脂肪酸エステル (%)	0.10	0.10	0.10	
(1)-カラギーナン (%)	0.05	—	—	
(4)-カラギーナン (%)	—	0.05	—	
(4)-カラギーナン (%)	—	—	0.05	
官 能	(—)	(—)	(—)	実験例 1 と同様にして測定
結 晶 脂肪分の厚さ (mm)	0	0	0	
粘 度 (cp)	5.5	32.0	7.0	
外 観	良 好	微細な粒子状	更なる微細化	

特開平 1-252273(6)

表 6 にみられるとおり、(1)-カラギーナンの優位性がわかる。

出願人 雪印乳業株式会社

代理人 宮 田 広 豊

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-252273

(43)Date of publication of application : 06.10.1989

(51)Int.Cl.

A23L 2/00
A23C 9/152
A23L 2/38

(21)Application number : 63-078098 (71)Applicant : SNOW BRAND MILK PROD
CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1988 (72)Inventor : RO KATSUMI
YOSHIDA FUMIE
KANAZAWA HIDEJI

(54) MILK BEVERAGE FREE FROM FAT SEPARATION DURING STORAGE AND
PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title beverage free from fat separation even after storage for a long period, by incorporating a fat-contg. milk component with a glycerin fatty acid ester and (i)-carageenan, heating to effect dissolution followed by emulsification and homogenization, then by addition of a sweetening component and e.g., a coffee extract and homogenization again.

CONSTITUTION: A raw material solution comprising a fat-contg. milk component is incorporated with a glycerin fatty acid ester and (i)-carageenan followed by heating to effect dissolution. The resulting product is preliminarily emulsified using a high-speed agitator and homogenized using a high-pressure homogenizer. Thence, the homogenized product is spiked with a coffee extract or fruit juice and a sweetening component, and the resultant mixture is sterilized by heating and homogenized again, thus obtaining the objective beverage. Preferably, said homogenization be carried out at 65-70° C under a pressure of 200-250kg/cm2.

Partial Translation of JP01-252273A

Claim 1

1. A milk beverage prepared by mixing main ingredients, a fat-containing milk component and a sweetening component, with an emulsifier consisting of glycerin fatty acid ester, and a stabilizer consisting of (i)-carageenan, and homogenizing the resultant mixture, characterized in that the obtained beverage is free from fat separation during storage.

p.2, the left-upper column, 1.5-8

The term "fat-containing milk component" as used herein includes milk components such as cow milk, a fresh cream, butter, or dry whole milk, as well as a mixture of powdered skim milk and butter or vegetable oil or fat, etc.

EXHIBIT II

Fujita, *Shokuyo-yushi (Edible fat and oil)*, April 5, 2000 by Saiwa Shobo, pages 18-21, 36-37, 110-111, and 182-187; partial translation for page 185 (blocked paragraph)

著者略歴

藤田 哲 (ふじた さとし)

1953年 東京大学理学部化学科 (旧制) 卒業
1953-58年 大日本印刷印刷所、パン酵母および製菓エッセナルの研究開発
1959-60年 電気化工有限会社、各種乳化剤調製、天然食品添加物、増進剤
産・利用の研究開発

1968年 佐村工 (菓子・菓糖化学)、食品衛生管理士

1990年 前田印刷工業研究所開設

1991年 東京大学 (国文学)

現 在 食品化学、食品、農産物加工等の増進剤コンサルタント

著 書

コーヒーマーの産地等 (原註、めいらくグループ)、乳化・分散プロセス
(分相状態、サイエンスフォーラム)、食品乳化剤と乳化技術 (分相状態、工業技術会)、食品コロイド入門 (原書、幸徳野)、増進剤等
(分相状態、サイエンスフォーラム)、その他論文、総説等。

食用油脂—その利用と油質食品

2000年4月5日 初版第1刷発行

著 者 藤 田 哲
発行者 滋 野 知 幸 房
発行所 株式会社 幸 房

東京都千代田区御田路町1-25
電話 東京 03 (3292) 3061 (代)
販 售 口 産 00110-0-51894 幸

Printed in Japan 2000 ©

本書を引用または転載する場合は必ず出所を明記してください。
図 本書の表紙または一部を無断で複製複製 (コピー) することは、著作権
上での著作権侵害、禁止されています。本書からの転写を希望される場合は、
日本製菓センター (03-3401-2382) にご連絡ください。
万一、盗丁、市丁、がございましてたらご連絡下さい。お取り替えます。

ISBN 4-7821-0173-2 C 3638

日本製菓センター

日本ではバター・オリーブを産していないが、調合品(調整食用脂)などの形でバター・オリーブが輸入されている。通商統計によると、近年は、バター・オリーブ70%以下含有するものが1.9万トン、同30%以下のものが8,500トン、合計するとバター・オリーブ共約1.6万トンが食品加工原料として利用されている。主要輸出国はニュージーランドで、日本向け製品は調合品は、大豆胚抽出油、やし硬化油などと混合して製造される。これらの調合品は関税率が低く純油脂の価格より安価に輸入できる。しかし、乳製品輸入が完全に自由化されるまでの過渡的な製品形態といえよう。

2.2 乳脂の組成と特徴

乳脂の組成は、哺乳動物の種類によって大きく異なると共に、同一種内でも、飼料、授乳期の段階、季節その他の要因で差異がある。特に、飼料に大豆油などの油脂を多量に加えると、乳脂の脂肪酸組成は添加された油脂の影響を受け、通常の組成と大きく異なってくる。乳脂の97-98%はトリグリセリドで、残量はリン脂質(0.6%)、ジ・モノグリセリド、遊離脂肪酸、コレステロールなどをとる。また、バター100g中には、ビタミンA(レチノール0.6-1.2mg、β-カロテン0.2-1mg)、ビタミンD(10-100IU)、E(1-3mg)を含むが、季節的な変動があり夏に多く冬に少ない。これらビタミンは母乳の約1/2である。

乳脂の比重は15°Cで0.935-0.940である。乳脂は-30°Cでは結晶固体であるが、それ以上の温度では液状が混在する。融点は不明確である上、脂肪組成によって変化するが、30-40°Cの範囲にあり、ほとんどは37°Cで液状状態になる。乳脂の他の特性は、季節、飼料の影響を受けてかなりの幅があるが、ヨウ素価は33(28-37)、けん化価は235(210-250)である。夏はヨウ素価が大きく不飽和脂肪酸が多く、冬はその逆である。

表2.2に牛、羊、山羊乳および哺乳動物の主要脂肪酸の組成を示した。牛などの反芻動物の乳では、消化管内の微生物の代謝で作られる脂肪酸を含む。このため(牛)乳脂は短鎖の短い脂肪酸(C_{4-12})、カプロン酸(C_{10})、カプリル酸(C_{12})を多く含む。また奇数酸では、 C_{11} (0.3%)、 C_{13} (0.3%)、 C_{15} (1.1-1.3%)、 C_{17} (0.7-1.1%)を含む。パルミトレイン酸($C_{18:1}$)、オレイン酸($C_{18:1}$)には、二重結合の位置異性体が多い。立体異性体のトランス脂肪酸を含む。シス/トランス異性体の比率は95:5前後である。また、乳脂にはメチル基が枝分れた長鎖脂肪酸(イソン酸、 C_{20} - C_{24})が0.5%程度含まれる。乳脂は母乳に比べて、長鎖の多量

表 2.2 牛、羊、山羊乳の主要脂肪酸組成(質量%)^{a,b}

脂肪酸	含有量	同位体組成	山 羊	牛	母 乳
$C_{16:0}$	3	2.5-6.2	2	4	0
$C_{18:0}$	2	1.5-3.8	2	3	0
$C_{18:1}$	1	1.0-1.9	2	3	0
$C_{18:2}$	3	2.1-4.0	9	9	1
$C_{18:3}$	4	2.3-4.7	5	5	5
$C_{20:0}$	12	8.5-12.8	11	12	7
$C_{20:1}$	26	24.0-33.3	27	25	27
$C_{22:0}$	11	6.9-13.6	10	9	10
$C_{22:1}$	23	19.7-31.2	26	20	35
$C_{24:0}$	2	1.3-5.2	2	2	7
$C_{24:1}$	1	1	1	1	1
$C_{26:0}$	3	3	2	3	4
$C_{26:1}$	1	1	0	1	1
$C_{28:0}$	0	0	0	0	1
その他脂肪酸	3*	3*	0	3*	2*

* その他の脂肪酸: 反芻動物では奇数酸、分枝酸など、ヒトの場合はDHA、EPAなどの高度不飽和脂肪酸を含む。

表 2.3 乳脂中の脂肪酸のグリセリン結合位置分布(モル%)^a

脂肪酸	sn-1	sn-2	sn-3
$C_{16:0}$	—	—	55.4
$C_{18:0}$	—	0.9	12.9
$C_{18:1}$	1.4	0.7	3.6
$C_{18:2}$	1.9	3.0	6.2
$C_{18:3}$	4.9	6.2	9.4
$C_{20:0}$	5.7	17.5	5.4
$C_{20:1}$	34.0	52.3	5.4
$C_{22:0}$	10.3	9.5	1.2
$C_{22:1}$	39.0	18.9	23.1
$C_{24:0}$	1.7	3.5	2.3
$C_{24:1}$	1.1	0.9	0.8

不飽和脂肪酸はオレイン酸($C_{18:1}$)が30%以上と多く、カプロン酸も2-3%程度を占めている。水溶性の脂酸(C_{12})が3%以上と多く、全脂肪酸に対するモル%では、それぞれ11%と5%程度になる。

乳脂の400種以上の脂肪酸は、グリセリンとラングムに結合しているわけでは、グリセリン分子のOH基の各位置(1位, 2位, 3位: sn-1, sn-2, sn-3)にない。結合する主要脂肪酸を表2.3に示した。最も多い分子種はPFB(5%)で、他に脂酸を含むものとしてはPMB, OPBが多く、PFO(4%)とPMOも多い。乳

不飽和脂肪酸が少なく、乳脂の脂肪酸組成は、成人にとって適時的な栄養とされる脂肪組織で大きく異なる。また乳脂の脂肪酸組成は、飼料に多量の不飽和脂肪酸を加えることで変化する。リノール酸($C_{18:2}$)の多いヤブタバコ油やひまわり油と、成体ホルモンのヤブタバコ油は、融点が4-20°Cも低くなる。

乳脂を構成する脂肪酸は400種以上もあるが、重量的に見ると飽和脂肪酸中で、飽和脂肪酸ではパルミチン酸(C_{16})が25-30%を占め、ミリスチン酸(C_{14})は12%程度である。不飽和脂肪酸ではオレイン酸($C_{18:1}$)が30%以上と多く、カプロン酸も2-3%程度を占めている。水溶性の脂酸(C_{12})が3%以上と多く、全脂肪酸に対するモル%では、それぞれ11%と5%程度になる。

乳脂の400種以上の脂肪酸は、グリセリンとラングムに結合しているわけでは、グリセリン分子のOH基の各位置(1位, 2位, 3位: sn-1, sn-2, sn-3)にない。結合する主要脂肪酸を表2.3に示した。最も多い分子種はPFB(5%)で、他に脂酸を含むものとしてはPMB, OPBが多く、PFO(4%)とPMOも多い。乳

脂の固さに関わるものは、長鎖飽和脂肪酸 3 分子の結合した PPP、PPM であり、合わせて 10% 程度と多くはないが、これらがバターの固さを支配している。

乳糖分子の 1/3 の分子は、グリセリンの 3 位に脂肪酸を付している。末端がカプロン酸の分子を含むことは、乳糖の分子の半分が末端に水溶性の脂肪台糖部系系の糖にこのような油脂は乳糖以外に存在せず、乳糖の特殊な脂肪台糖部系系の糖きによって合成される。グリセリンの末端が脂肪酸であるトリグリセリドには親水性があり、油水果面では脂肪酸と水相に出して配列する。末端がカプロン酸のものを含め、親水性のあるトリグリセリドは、乳糖の乳化安定に大きく貢献するとされる。グリセリンの 3 位には短鎖脂肪酸以外に、量は少ないがヒドロキシ脂肪酸が結合し、乳糖の風味に強い影響を与える。

2.3 乳糖の利用

バターは昔から風味と加工性の良から、加工食品原料、調理や製菓・製パンなどに用いられてきた。しかし特に最近、乳糖は本質的に極めて高い機能を持つ油脂であることが明らかに becoming した。

食用油脂の機能特性は、トリグリセリドの分子組成と、油脂の物理状態、結晶量とその結晶組成に支配される。乳糖の可塑性は種々の食品加工に利用されるが、温度によってコンシステンシーが異なる。乳糖は 40℃ 以上では液体であり、-40℃ では完全な固体である。この中間の温度では、固体と液体の混合物である。乳糖の優れた伸張性と可塑性の特性を、植物性のマーガリン、ショートニングで再現することは、経済的に不可能といえるよう。

乳糖の脂肪組成の要素は長途途で多様で、そのトリグリセリド組成も樹脂であり、安定な形状結晶が得られる。クリームをチャーンして作られるバターが、常温で優れた伸張性を示すのは、細かい油脂結晶の三次元網目構造の中、多量の液状油が保たれたためである。また、バター中に取り込まれた油と水滴の水相も安定である。図 2.1 は加水染料で染色した無水乳糖結晶の顕微鏡像を示す。写真 A は 20℃ で固体脂肪含量 (SFC) = 31% の高融点分別乳糖、写真 B は 20℃ で SFC = 15% の通常の無水乳糖結晶である。細かい樹枝状の知照の結晶状態をよく示している⁴⁾。

1) 乳糖の分別

乳糖の品質は、牛の品種、地域、季節、飼料などの影響を受け、一定ではない。製品の目的に合致した乳糖を原料にし、その品質を一定に維持することは、

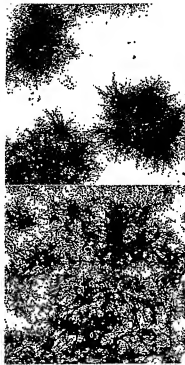


図 2.1 共焦点レーザー光差顕微鏡による乳糖結晶写真 (×600)⁴⁾
左は SFC = 31%、右は SFC = 15% の分別乳糖。

乳糖の応用範囲を広げる。乳糖の機能を改善するには、乳糖の餌による方法もあるが、工業的に行われるのは分別である。分別した乳糖は、使いやすい好みの面さへの再混合が可能である。すでに諸国では、乳糖の分別製品が製造されている。

油脂の分別は、加熱して溶かした油脂を冷却して結晶を作り、分離する方法から始まった。今日では、Tritiaux や De Smet などの油脂の分別システムが発達し、工業的に分別が可能になった。このような分離や分別技術の進歩と、油脂の分析技術の発達で、乳糖のような固体油脂の、糖と分子構造の関連が理解できるようになった。また、分別と混合の組み合わせで、使用目的に合致した油脂を提供することも可能になった。幾つもの油脂分別法があるが、乳糖の場合は、無水のバターオイルを 18-28℃ で結晶させて、ろ過で液状部分を除く。この場合、結晶部分には液状部分を取り込まれるので、完全に分離できるわけではない。分別された液状部分と固体部分の脂肪組成は、液状部分に短鎖と不飽和脂肪酸が増加し、長鎖飽和脂肪酸が減少するが、両方の分別油脂には、それほど大きな脂肪組成上の差はない。

2) 乳糖の機能改善

油脂が可塑性であるためには、室温以上で容易に結晶化するトリグリセリドの存在が必要である。油脂の結晶性と、結晶間の密着（網目構造）は油脂分子の組成によって異なる。グリセリンの末端に、短鎖脂肪酸または不飽和脂肪酸を含むトリグリセリドは、室温以下でも液状になりやすい。可塑性の原因になるのは、油脂の飽和脂肪酸ではなく、長鎖の飽和脂肪酸だけからなるトリグリセリドの存

表 1.4 主要な食用油脂の代表的な

[illegible]

選後の初期的な油煎の風味は、測定値による差異が認められなくとも、官能的に差異が認められ、保管中及び使用中の植物油の酸化による劣化は、油に含有する不飽和脂肪酸の割合と、フライ油では増殖物のシリコーン成分の割合とに大きく左右される。植物油の包膜形態による品質安定性は、金属質、ガラス容器、プラスチック容器の順に悪化する。容器による差異は、酸値では比較的小さいが、ラステックの酸値には比較的大きい。

植物油脂には、1953年から日本農林規格(JAS)が施行され、逐次改訂されてきた。表1.5は、主要な植物油の食用精製油とサラダ油の規格をまとめたものである。

「學組成(實母%)」表上列在性估計²³⁾ [參參考1. vol. 1 p. 24-25]

[illegible]

る。サラダ油は油脂の冷却保管(ウインタリング)によって、低温での結晶析出を防止したものである。

1.4 主要油脂の価格

四大植物油の中で、パームは熱帯、大豆とひまわりは中緯度地域、なたねは高緯度地域で生産される。パームは栽培面積当たりの油脂収量が最大であるが、パーム核油以外に有用な副産物がない、大豆の油脂含有量は 20% 程度で、大豆

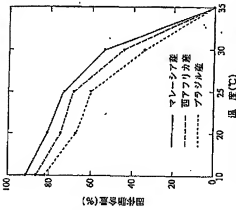


図 13.1 3 種のカカオ脂の固形割合

によって、カカオ脂は室温以下で固く、体温で急速に融解し、爽快感だけを与える。また、酸化に対して極めて安定で、チョコレートのように長期保存される食品に適している。カカオ脂の融点は $32\sim 35^{\circ}\text{C}$ である。図 13.1 には産地による差異があり、マレーシア産が最も固く、ブラジル産は最も柔らかく、ガーナ、コートジボアール産の固さは中間である。図 13.1 は、これらのカカオ脂の固形割合 (SFC) を示す。カカオ脂は、トリグリセリド 98%、逆脂肪酸 1%、モノ・ジグリセリド 0.5%、ステロール 0.2%、トリコフェロール 150~250ppm を含む。けん化値は 188~195、ヨウ素価 34~41、不けん化物は 0.3~0.8% である。

カカオ脂のトリグリセリドには、オレイン酸 (O) がグリセリンの 2 位に、パルミチン酸 (P) とステアリン酸 (S) が 1, 3 位に結合し、この対称形構造が 75% 以上含まれる。カカオ脂の固形割合は室温で約 80% ($71\sim 88\%$) であり、 $30\sim 32^{\circ}\text{C}$ で軟化し、 $32\sim 35^{\circ}\text{C}$ で融解する。主要な対称形油脂はモル % で、POS 34~39%、SCS 23~30%、POP 14~17% であり、2 位がリノール酸 (U) で、1, 3 位が飽和脂肪酸の対称形を加えると 90% に達する。このように対称形油脂の多いことが、チョコレート製造の原因である。カカオ脂その低融点食用油脂の典型的脂肪組成はトリグリセリド組成を表 13.1¹⁾ および表 13.2 に示した。

カカオ脂は、比較的単一なトリグリセリドで構成されているため、冷却固化で独特な多形現象を示す。チョコレート結晶形には 6 種類があり、I~VI に分類され、それぞれ融点は 16°C から 36°C まで、順次上昇する。テンパリングでチョコレートとして安定な V 形 (融点 $34\sim 35^{\circ}\text{C}$) になり、VI 形 (融点 36°C) はブールム結晶の主要成分とされた²⁾。最近結晶形に α 、 γ および β' と β がそれぞれ 2 種の、計 6 種であることが報告された³⁾。V と VI は β 結晶とされている。チョコレートには多くの場合、ミルクチョコレートのように、カカオ脂に乳糖が含まれる。カカオ脂に乳糖を混合すると、融点の低下と固形割合の低下が起るが、この現象を図 13.2 に示した⁴⁾。

表 13.1 カカオ脂とその低融点食用油脂の脂肪組成とトリグリセリド組成¹⁾

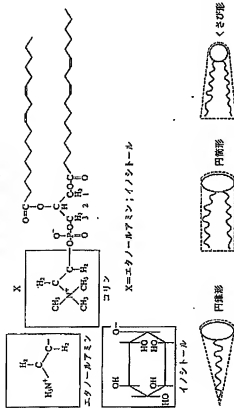
脂肪組成 (重量%)	カカオ脂	パーム中級脂肪酸	システアリン	イリッパ脂	サラム脂
C_{16}	0.1	1.0		0.1	
C_{18}	24.4	44.9	4.0	15.4	5.6
C_{18}	33.6	4.0	55.0	47.3	44.2
C_{18}	37.0	40.2	34.4	34.3	39.9
C_{20}	3.4	9.3	3.7	1.2	2.6
C_{22}	0.1	0.2			0.4
C_{24}	1.0	0.3	1.9	1.7	7.2

トリグリセリド脂肪組成 (重量%)	カカオ脂	パーム中級脂肪酸	システアリン	イリッパ脂	サラム脂
C_{16}	0.1	0.5	0.1		0.2
C_{18}	3.4	3.4			0.5
C_{18}	16.5	46.1	0.9	6.7	1.0
C_{18}	45.8	37.4	10.9	35.6	13.2
C_{20}	36.1	9.3	83.7	54.2	66.4
C_{22}	1.5	0.3	5.2	3.5	10.5
C_{24}			0.2		2.1

表 13.2 ココアバター-脂肪組成 (CBB) の典型的脂肪組成とトリグリセリド組成

	カカオ脂	パーム油	イリッパ脂	シラ油	サラム脂	コラ油
パルミチン酸 (P)	25	45	15	4	5	2
ステアリン酸 (S)	36	5	46	43	44	57
オレイン酸 (O)	34	58	35	45	40	47
リノール酸 (U)	2	10	2	7	7	1
アラキジン酸 (A)	1	—	—	—	—	—
PPP	—	5	—	—	—	—
POS	39	3	35	5	11	5
SCS	26	—	45	40	48	72
POP	16	25	7	—	1	—
SCOA	3	—	4	2	13	—
SUP	2	—	—	—	—	—
PLP	2	2	—	—	—	—
SUS	1	2	—	—	—	—
PRO	4	3	3	27	16	15
FOO	4	19	—	2	3	—
SIOL	—	—	—	6	1	—
OOO	—	3	—	5	3	2

[参考書 1, vol. 3, p. 382]



A detailed diagram of a cell membrane cross-section. It shows a phospholipid bilayer with hydrophilic heads (represented by circles) and hydrophobic tails (represented by lines). Various proteins are embedded within the bilayer. Water molecules (represented by small circles with two lines) are shown both inside and outside the membrane. Labels in Japanese point to specific components: '細胞膜の構造' (Structure of the cell membrane) points to the overall bilayer, '脂質' (Lipid) points to the tails, '蛋白質' (Protein) points to an embedded protein, 'リン脂質' (Phospholipid) points to a head and tail unit, and '水分子' (Water molecule) points to a small circle with two lines.

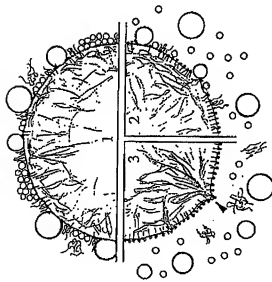


図14 ホモナイズ後の乳脂肪球構造図。乳化剤の付着でカゼインが凝集する。
 1: 乳蛋白質と乳化剤を用いてホモナイズした脂肪球の構造図。乳化剤(界面活性剤)が少量であれば蛋白質が凝集する。
 2: 乳化剤の増加により界面活性剤の量、界面活性剤の付着量が増える。
 3: 界面活性剤の増加により、界面活性剤の付着量が増える。

図15 ホモナイズ後の乳脂肪球の構造図。乳化剤の付着でカゼインが凝集する。

1: 乳蛋白質と乳化剤を用いてホモナイズした脂肪球の構造図。乳化剤(界面活性剤)が少量であれば蛋白質が凝集する。
 2: 乳化剤の増加により界面活性剤の量、界面活性剤の付着量が増える。
 3: 界面活性剤の増加により、界面活性剤の付着量が増える。

はい感じがあり、滑らかなクリーム感を得られない。そのために、多くの乳化食品には固形物を用いられる。固形物を用いたエマルションの欠点は、脂肪球の表面に成長する油膜結晶によって、乳化皮膜が破られやすく、エマルションの凝集と合一を起しやすくなることである。

一方、乳脂肪は固形物の中で最もOW乳化に適した油脂である。還元牛乳、スーパースクリーンのように、比較的油分濃度が少なく、蛋白質含有量が多いエマルションは安定化しやすく、乳化剤なしでも乳化できる。図1.4内1の部分には、ホモナイズ後の乳脂肪球構造の模式図である。図1.5-Aは乳脂肪球の電子顕微鏡写真であり、油膜結晶の突出が見られる。油膜の結晶表面と油膜間の界面張力

1. 食用油脂の乳化とエマルション安定化

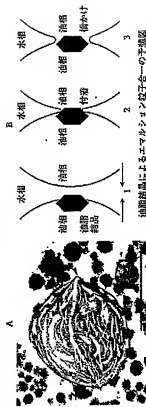


図15 ホモナイズ後の乳脂肪球の電子顕微鏡図
 黒線はカゼインミセル(平均径は1μm)
 (岡田 哲, 食品加工技術, 1967, 2(1969))

は極めて小さく、脂肪球は簡単に凝集するので乳化が破壊される(図1.5-B)。

油脂の脂肪球組成は、乳脂のように多様なものから、カカオ脂のように単純なものまである。油脂の脂肪球組成が単純なものでは、粗大な結晶を作りやすい。脂肪球が粗大、多様なものであり、トリグリセリド組成が複雑なほど細かい結晶を作りやすい。油脂は急冷するほど結晶が粗くなるので、加熱下で乳化したエマルションは凍結に耐えられる。また、油脂には溶液中に結晶形成しやすいものがある。結晶の粗大化防止には、油脂のトリグリセリド組成を、油質混合などで多様化させるとよい。乳脂からは安定性の良いエマルションを作りやすいが、それには二つの主な理由がある。その第一は結晶のついた親水性のあるトリグリセリドの存在であり、第二は粗大で多様なトリグリセリドからなる乳脂は、微細な結晶を作り、結晶が凝集しやすい点である。

溶解した油脂の物理的性質は大きく異なる。しかし、結晶を含む油脂の性質は油脂の種類によって異なる。それには固形物含有量(SFC)が重要である。食用固体脂は一見固体のように見えても、通常の使用温度では、連続相の液体油と結晶した油脂の混合物である。油脂のSFC曲線の傾斜が大きいほど、温度変化で結晶・溶解が起きやすく、エマルションは不安定になる。油脂は結晶化になる不純物を多く含むほど結晶しやすく、この点、モノグリセリドなど油溶性の乳化剤を含む油脂は、結晶しにくい。

エマルションの油質中の固形物含有量は、脂肪球(油滴)の大きさに支配される。油質が細かいほど、油質中の油脂の結晶化温度が下がるので、エマルションを安定化しやすい。乳脂のエマルションについて、この関係を図1.6に示した。例えば、粒径が1μmの油滴では、5℃の固形物量は約50%であるが、15℃では固形物

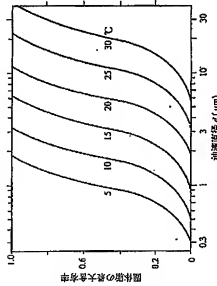


図 1.5 乳油の油粒直径(μ)と各温度における固形物の最大含有率の関係

脂がない、粒径が $0.3\mu\text{m}$ になると 5°C では固形脂ができ、しかし $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒径では、ブラウン運動を起し、油滴の衝突の確率が高まるので、エマルション不安定化要因が増加する。

エマルションの油滴とバブル(容器などで気または液状)の油滴では、冷却時の結晶成長の速さが異なる。バブル油滴では、過冷却が起るににくく、結晶核は一般でなく、出来た結晶が次の結晶成長を促進する。エマルションでは、個々の油滴は連続がないため、油液中で個別的に結晶が起る。油滴では過冷却が起りやすく、分子衝突から一様な結晶核ができ、急速に結晶化が進む、また、エマルションの粒径が小さいほど、結晶する温度が低下する。

乳脂やパーラム油は、バブルでは冷却で α 結晶ができ20分程度で β' 結晶に転移し始めるが、エマルションでは90—120分間を要する。パーラム油では、バブル、エマルション共に β' 結晶ができ、 α 結晶が認められない。個々のエマルション粒子内で、固形脂が結晶することによって変形が起る。表面に出た油結晶による凝集が促進される(図1.5参照)。アイスクリームミックスのエージングで起る結晶の状況は、ホイップクリームの場合も同じである。

2) 蛋白質の乳化作用

食用油脂の乳化では、乳化剤のみに頼らず、蛋白質や多糖類を利用して、エマルションを安定化させる必要がある。表1.3に牛乳の蛋白質を示すが、主要成分はミルカゼインであり、ホエイ蛋白質を20%含む。食品蛋白質中で最も強い

1. 食用油脂の乳化とエマルションの安定化

表 1.3 牛乳の蛋白質組成

蛋白質名	固形物中の含有率(%)	等イオン点 (pI)	分子重量 (kDa)	リン含量 (%) (mol)
カゼイン類	80	—	—	0.9
α-カゼイン	5	4.9—5.4	22.6	1.1 (8)
β-カゼイン	4	5.4	25.2	1.4 (10)
γ-カゼイン	2	5.4	19	0.2 (2)
κ-カゼイン	7	5.2—5.9	24	0.6 (5)
α-ラクトグロブリン	12	5.8—6.0	12—21	0.1 (1)
β-ラクトグロブリン	20	—	—	—
α-ラクトアルブミン	7	5.3—5.4	18.3	—
血清アルブミン	3	4.2—4.5	14.2	—
イムノグロブリン	1	5.1	66.3	—
プロテオソーム	5	2	80—950	—
プロテオソームペプチド	4	3.3—3.7	4—41	—

[H. D. Belitz and W. Grosch, Food Chemistry, 2nd Ed., Springer Verlag (1989), p. 474より作成]

乳化作用をもつものはミルカゼイン、特に β -カゼインである。食品のO/W乳化とその安定化は、わずかの例外を除く、蛋白質の存在なしには行けない。これと食品用乳化剤の適切な利用が、安定化(目的によっては不安定な)食品エマルションを作るための要件となる。後に述べるように、乳化剤の使いすぎは蛋白質で安定化したエマルションの破壊につながるが、適量を用いる必要がある。特定の機能と安定性のあるエマルションを得るには、油脂、蛋白質、乳化剤(界面活性剤)など、使用原料の十分な知識が必要である。牛乳は可溶性蛋白質、乳糖、無機物、ビタミンなどを含む水相中に乳化された油脂と、カゼインミセルに分散したコロイド系である。乳脂の周囲は、乳脂細胞の膜形態に由来する乳脂の球殻で覆われ、この膜は主にリン脂質と蛋白質、リポ蛋白質からなっている。牛乳では、ホモジナイズ処理によって、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の乳脂脂肪球が置らる。平均粒径 $4\mu\text{m}$ の乳脂脂肪球が置らるに1/3の程度に細分化される。油滴の直径はほぼ $1\mu\text{m}$ になるが、その脂肪率は、 $1/3$ の程度に細分化される。油滴の置らるに1/3の程度に細分化される。油滴の置らるに1/3の程度に細分化される。

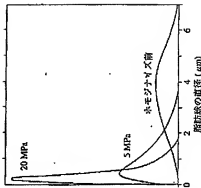


図 1.7 牛乳をホモジナイズした牛乳の脂肪粒の径分布変化

**Partial translation of *Shokuyo-yushi* (Edible fat and oil)
published on April 5, 2000 by Saiwai Shobo, author: Satoshi Fujita**

p.185, 1.2-11

Some oils or fats such as milk fat have complex fatty acid composition, and some oils or fats such as cacao butter have simple fatty acid composition. Oils or fats having simple fatty acid composition tend to form large crystals. On the other hand, if fats or oils contain triglycerides having various lengths of fatty acids, and its triglyceride composition is complex, the oils or fats tend to form fine crystals. Since oils or fats tend to form fine crystals when rapidly cooled, an emulsion obtained by emulsification under heating should be cooled rapidly. Further, some oils or fats tend to change their crystal form during storage. ...(one sentence omitted)... It is easy to prepare a stable emulsion from milk fat. Main two reasons are as follows. First, a hydrophilic triglyceride having butyrate exists in milk fat. Second, since milk fat contains various types of triglycerides, it tends to form fine crystals and to maintain β' -crystals.

EXHIBIT III

Fujita, *Shokuhin Kako Gijutsu (Food processing technology)*, Vol. 19, No. 2, pages 73-80
(1999); partial translation for page 75, Table 2

食品乳化における乳化剤と蛋白質の役割

／ 藤 田 哲*

1. はじめに

食品には乳化状態（エマルジョン）であるものが非常に多い。卵、牛乳。クリーム、バター、マーガリン、チーズ、ヨーグルト、アイスクリーム、ドレッシング、スープ、シチュー、たれ、豆乳。豆腐などはその代表例である。これらは、脂質（油脂）、蛋白質、炭水化物などの複合体で、レシチン、モノグリセリドなどの天然乳化剤を含む。食品エマルジョンを安定性から見ると、その主役は蛋白質で乳化剤はむしろ脇役である。しかし、乳化剤は質と量の使い方を誤ると、エマルジョンの機能や安定性を損なう点で非常に重要である。エマルジョンには、バターなどの油中水滴形（W/O）と、牛乳などの水中油滴形（O/W）がある。牛乳、卵黄のような天然の油脂、スープ、マヨネーズ、ソーセージなど加工された油脂など、ほとんどの食品エマルジョンはO/W形である。

食用油脂の乳化工程で、まず乳化にあずかるのは天然および合成の乳化剤であるが、できたエマルジョンを安定化させるのは蛋白質である。また食品によっては、多糖類などの安定剤がエマルジョンの安定に関与する。表1に牛乳の蛋白質を示すが、食用蛋白質中で最も強い乳化作用をもつものは、ミルクカゼイン、特に β -カゼインである。また、乳脂肪は固体脂の中で最もO/W乳化に適した油脂である。還元牛乳、スープやソースのように、比較的油脂量が少なく、蛋白質含有量が多いエマルジョンは安定化しやすく、乳化剤なしでも乳化できる。図1内の1の部分は、ホモジナイズ後の乳脂肪球構造の模式図である。

2. 食品エマルジョンの安定性に影響する因子、油脂と蛋白質

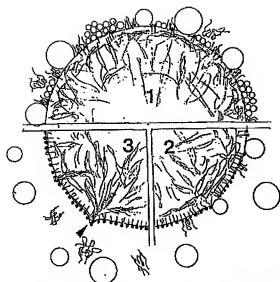
食品エマルジョンの乳化と安定性を支配する因子には、油脂の性質、蛋白質、生体リン脂質を含む乳化剤

表1 牛乳のタンパク類

種 類	異性体または種類数	脱脂乳の全タンパク中 (%)	等イオン点 (pH)	分子量 (k dal)	リン含量 (%) (mol)
カゼイン類		75~85	—	—	0.9
α_s -Casein	4	39~46	4.9~5.4	23.6	1.1(8)
α_{II} -Casein	4	8~11	—	25.2	1.4(10)
κ -Casein	2	8~15	5.4	19	0.2(2)
β -Casein	8	25~35	5.2~5.9	24	0.6(5)
γ -Casein類	12	3~7	5.8~6.0	12~21	0.1(1)
ホエータンパク類		15~22	—	—	—
β -Lactoglobulin	5	7~12	5.3~5.4	18.3	—
α -Lactalbumin	2	2~5	4.2~4.5	14.2	—
Serum albumin		0.7~1.3	5.1	66.3	—
Immunoglobulin類	5	1.9~3.3	—	80~200	—
Protease-Peptide		2~6	3.8~3.7	4~41	—

H.-D. Belitz, W. Grosch, "Food Chemistry", p.380, Springer Verlag (1987) から作成。

*Setoshi Fujita, 藤田技術士事務所, 〒277-0072 千葉県柏市つくしが丘3-7-1, TEL0471 (72) 1504



1: 乳蛋白質と乳化剤を用いてホモジナイズした脂肪球の構造模式図、乳化剤(界面活性剤)が少量であれば蛋白質が吸着する。2: 乳化剤の増加による蛋白質の脱着、界面張力低下後の大きい界面活性剤によって、界面張力の大きな蛋白質が界面から排除される。3: 界面は界面活性剤のみになり、油脂結晶による膜面の変形を保護できなくなる。

○ カゼインミセル, ○ カゼインサブミセル,
 ● ホー蛋白質, ● リポタンパク質または蛋白質/脂質複合体, ▲ は突出した結晶
 ↑ 乳化剤(界面活性剤), → 油脂結晶。

図1

安定剤としての多糖類などがある。これらの中で最も影響の大きいものは、油脂、蛋白質、乳化剤である。

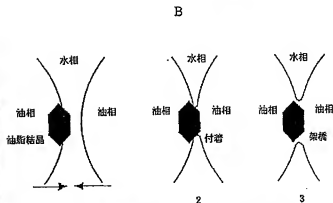
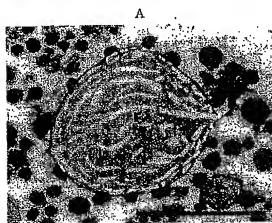
2.1 油脂の種類とエマルションの安定性

油脂には常温で液体の油と固体の脂がある。やし油や、乳脂、食用硬化油など固体の油脂は、温度による

物理的性質の変化が大きく、温度変化で融解と結晶化を繰り返して油滴中の結晶が大型化する。大豆やナタネのサラダ油は、零度以下でも液状であり、日常の温度範囲では結晶しない。そこで、マヨネーズのように液状油のエマルションは安定化が容易である。しかし、固体脂を用いたエマルションは、脂肪球の表面に成長する油脂結晶によって乳化皮膜が破られやすく、エマルションの凝集と合一の原因になる。図2-Aは乳脂肪球の電子顕微鏡写真であり、油脂結晶の突出が見られる。油脂の結晶表面と油脂間の界面張力は極めて小さく、脂肪球は簡単に接合するからである(図2-B)。大豆油のような液状油は酸化されやすく、長期の保存に適さないで、クリーム類などには酸化されにくい固体脂が用いられる。

表2に示したように油脂の脂肪酸組成は、乳脂のように多様なものから、カカオ脂のように単純なものがある。脂肪酸組成が単純なものでは粗大な結晶を作りやすく、構成脂肪酸が長短多様な種類であり、トリグリセリド組成が複雑なほど細かい結晶を得やすい。油脂は急冷するほど結晶が細くなるので、加熱下で乳化したエマルションは直ちに冷却する。また、油脂には保存中に結晶形が変化しやすいものがある。結晶の粗大化防止には、油脂のトリグリセリド組成を、油脂混合などで多様化させるとよい。乳脂からは安定性の良いエマルションを作り易いが、それには二つの主な理由がある。その第一は脂肪酸のついた親水性のあるトリグリセリドの存在であり、第二は油脂結晶の多型問題である。

溶解した油脂の物理的性状は大きな差がない。しかし、結晶を含む油脂の性質は油脂の種類によって異なる。



油脂結晶によるエマルション粒子合一の予想図

図2 A: 油滴から突出した乳脂の結晶(印。バーは1μm, Fは結晶, 黒球はカゼインミセル。
 B: 油脂結晶によるエマルション粒子合一の予想図

表2 食用固形脂の脂肪酸組成の比較

固形脂の種類	脂肪酸の含有% (メチルエステルの重量%)											
	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
乳 脂	4	8	1.5	2.5	3	10	26	13	14	1.5	1.5	
ヤシ油	0	0.5	8.5	6.5	48	16	8.5	2.5	7	2.5	0	
パーム核油	0	0.5	4	3.5	47	15	9	4.5	14	2.5	tr	
パーム油	0	0	0	0	tr	1	45	4.5	39	10	0.5	
硬化大豆*	0	0	0	0	0	tr	11	10	76	2.5	tr	
カカオ脂	0	0	0	0	0	tr	26	35	34	3	tr	

*融点35℃の部分水素添加大豆油。tr:微量

表3 食用固形脂の形質の固体脂含量 (SFC)

油脂の種類	温度 (℃)						
	10	15	20	25	30	35	40
乳 脂	50	39	21	13	7	4	0
ヤシ油	80	63	35	2	0	0	0
パーム核油	67	—	39	15	0	0	0
パーム核硬化油	85	—	73	53	21	8	3
パーム油	54	—	26	16	8	5	1
大豆硬化油*	60	—	40	26	15	4	0
カカオ脂	82	79	76	69	32	0	0
牛 脂	59	55	47	35	25	18	11

* = 融点35℃の部分水素添加大豆油

油脂の性質を理解する上で大切な指標に、固体脂含量 (SFC) がある。固体脂は一見固体のように見えても、通常の使用温度では、連続相の液状油と結晶した油脂の混合物である (表3)。図3に温度とSFCの関連を示すが、油脂のSFC曲線の傾斜が大きいものほど、温度変化で結晶・融解が起きやすく、エマルションは不安定になる。そこで、特にホイップクリームでは、急冷して得たエマルションを、低温に保ち温度変化を避ける必要がある。油脂は結晶核になる不純物を多く含むほど結晶しやすく、この点、モノグリセリドなど

油溶性の乳化剤を含む油脂は、細かく結晶しやすい。また、エマルションの脂肪球が細かいほど、油滴中の油脂の結晶化温度が下がるので、エマルションを安定化しやすい。

2.2 蛋白質の乳化作用

食用油脂 (トリグリセリド) の乳化では、乳化剤のみに頼らず、蛋白質や多糖類を利用して、エマルションを安定化させる必要がある。食品のO/W乳化とその安定は、わずかの例外を除くと、蛋白質の存在なしには行い得ない。これと食用乳化剤の適切な利用が、安定な (目的によっては不安定な) 食品エマルションを作るための要件になる。乳化剤の使いすぎは、エマルションの安定性を損なうので、適量を用いる必要がある。

特定の機能と安定性のあるエマルションを得るには、油脂、蛋白質、乳化剤 (界面活性剤) など、使用原料の十分な知識が必要である。牛乳は可溶性蛋白質、乳糖、無機物、ビタミンなどを含む水相中に、乳化された油脂と、カゼインミセルが分散したコロイド系である。乳脂肪球の周囲は、乳腺細胞の原形質膜に由来する乳脂肪球膜で覆われ、この膜は主にリン脂質と蛋白質、リポ蛋白質からなっている。牛乳では、ホモジナイズ処理によって、乳脂肪球がさらに1/5程度に細分化される。油滴の直径はほぼ1 μm になるが、その

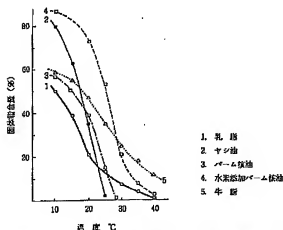


図3 各種食用固形脂の温度による固体脂含量の変化 (SFC曲線)

脂肪球は、カゼインなどによって新たに形成された膜（乳脂肪球膜に類似する蛋白質/脂質被膜）で保護される（図1-1）。ホモジナイズ牛乳をUHT滅菌すれば、長期間の安定性が保たれる。

卵黄が大量のリン脂質と蛋白質をリポ蛋白質の形で含むように、これらの優れたエマルション安定化の主役は蛋白質/脂質の複合体である。乳蛋白質は元来乳化性が良好で、乳脂肪は多様な脂肪酸で構成され、天然の脂肪の中では最も乳化の安定に適する油脂である。牛乳は表1に示す多種類の蛋白質を含んでいる。主要な成分はカゼインであり、ホエイ蛋白質が約20%を占める。食品蛋白質中でカゼイン類（特に β -カゼイン）は最も乳化力に富む。カゼインセルは巨大で水に溶解しにくいので、酸性で分離した乳カゼインのCaを中和して、Naで置換したカゼインソーダ（カゼインNa）が用いられることが多い。カゼインNaも脂肪酸やリゾリン脂質などの極性のある脂質と複合体を作る。

2.3 エマルション安定化と蛋白質の役割

エマルションの安定性に関わる主な要因には次のものがある。

- (1) 脂肪球の粒径：ブラウン運動を起こさない範囲（ $>0.5\mu$ ）で細かいほど安定である。また、脂肪球が大きいほど乳化皮膜は変動しやすく、相対的安定性は低下する。
- (2) 油相の界面張力：乳化し易さは低い方がよいが、乳化皮膜の表面での界面張力は高い方が安定で、互いに付着しにくい。蛋白質皮膜はこれに適する。
- (3) 乳化皮膜の粘弾性：膜は強固で表面の粘弾性が高いほど安定である。
- (4) 脂肪球間に作用する静電的反発力：DLVO理論では電荷が大きいほど安定する。
- (5) 脂肪球間の立体障壁による反発力：蛋白質など高分子の吸着と、吸着層の外側の水和部分の浸透圧による反発力が作用する。
- (6) 連続相の粘性：大きいほど安定する。

これらの要因の中で特に影響力の大きい因子は、

- (1)、(5)、(6) である。蛋白質は一般に中性pH付近でマイナスに帯電し、(1)以外の全因子に関与するので、乳化食品の処方上特に重要である。蛋白質はエマルションの被膜として、(3)と(5)の作用が大きい。蛋白質だけでもエマルションは作れるが、油相に瞬間的に配列し、界面張力を大きく低下させる界面活性剤の存在が必要である。蛋白質は天然の

乳化剤であり安定剤でもあり、蛋白質を乳化剤と称しても問題はないが、工業的には、界面活性剤としての乳化剤と、安定剤としての蛋白質を区別する考え方が行われる。乳化剤と安定剤の差異は次のように説明される。

乳化剤：比較的低分子（分子量1,000未満が多い）であって、両親媒性があり、油相と水相の界面に瞬間的に配列して、その界面張力を下げ油相の細分化を容易にし、脂肪球の再合一を防ぐ作用がある。

安定剤：概して水溶性の高分子であり、やや遅れて油相界面に吸着するか、または吸着せずに、立体構造で脂肪球の凝集、合一を防ぐ。あるいは粒子間の架橋や粘性の増加などにより、長期間にわたってエマルションを安定化させるものである。

例えばミルクカゼインなどの蛋白質や、多糖類/蛋白質複合体のアラビガムには、乳化と同時に安定化の作用がある。ほとんどの食品は成分として蛋白質を含んでおり、そのエマルション安定化作用は重要である。さらに、食品O/Wエマルションの安定化には、DLVO理論による脂肪球間の静電反発力も無視できないが、むしろ、脂肪球に吸着された蛋白質の立体構造による安定化が非常に重要である。

図4aはDLVO理論による、粒子間の引力・静電反発力の和としての斥力のポテンシャルを示す。図4bは粒子面に吸着された高分子物質（例えば、蛋白質）

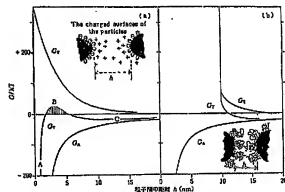


図4 粒子間に働く引力・斥力とその和¹⁾

(a) 粒子間の距離(h)と、van der Waalsの引力(G_v)・静電的斥力(G_e)の和としての粒子間に作用するポテンシャル(G_t)の関係(DLVO理論)

(b) 粒子間の距離(h)と、van der Waalsの引力(G_v)・立体的斥力(G_s)の和としての粒子間に作用するポテンシャル(G_t)の関係

2つの粒子が、粒子に吸着された親水性高分子の分子直径(δ)の2倍以内に近づくと、強い斥力が働く。

間に働く、立体構造による斥力・引力のポテンシャルの関係を示している。粒子に吸着された高分子の水溶性部分では、溶液の浸透圧が高まる。それらが互いに近づき、分子直径(δ)の2倍の距離以下になると、浸透圧による強い斥力が働く(図5)。van der Waalsの引力と反発力の和としての斥力の G_Y は、図4bでは粒子からの距離が10nmから急に立ち上がり、それ以上粒子が近づくのを防ぎ、図4aの斥力(図の縦の部分)よりもはるかに大きい。静電的反発力は酸や塩などの電解質で失われ易く、多くの食品では静電反発力が期待できない。カゼインは最も乳化に適する蛋白質である。ホエー蛋白質も乳化に用いられ、熱変性による分子の疎水部分露出で、乳化作用が強まる。

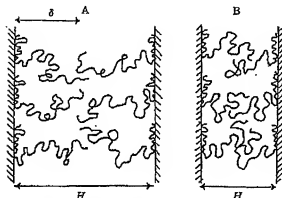


図5 高分子を吸着した粒子間の斥力

粒子間の距離 H が高分子の直径 δ の2倍以上であれば斥力は小さい。 $H < 2\delta$ であると粒子間に強い斥力が働く。斥力は高分子内の水和部分の浸透圧に起因する。

2.4 乳蛋白質の界面吸着

多くの蛋白質は、分子内に親水性部分と疎水性部分(それぞれ、親水性、疎水性アミノ酸残基の連続しているドメイン)があり、疎水性部分で油脂に吸着し、親水性部分で水和して脂肪球を安定化する。この作用は、図6に示す β -カゼインのように、疎水部分と親水部分の区分が明確な蛋白質ほど良好である。 β -カゼインは、中性pH域でマイナスに荷電し、疎水性ドメインが多く、分子内にシステインを欠きS-S結合を持たず、特に低温では構造的に極めて変形しやすい。このため、エマルションの安定化作用が最も強力である。 β -カゼインは油界面に約2~3mg/m²と緻密に吸着し、その飽和吸着層の厚みは約10nmである。一方球状蛋白質の吸着量は通常1mg/m²程度であり、吸着層の厚みは1~2nm程度である。界面への蛋白質の吸着量は、蛋白質の種類と水中濃度によって

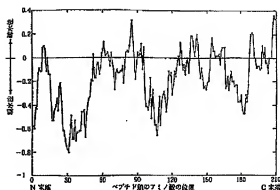


図6 β -カゼインのペプチド鎖の位置と疎水性の関係

異なり、吸着が一重か多重であるかによって異なるが、おおむね1~10mg/m²の範囲にある。

牛乳のカゼインは図7に示すように、三種のカゼイン分子が30個前後集まったサブミセルが、セリンの水酸基に結合したリン酸やクエン酸が、カルシウム塩を介

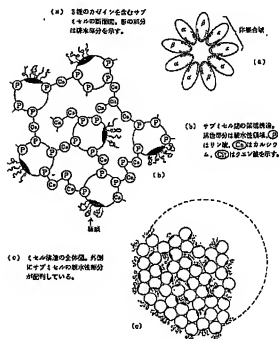


図7 カゼインミセルの構造 (Coulgate, T. P.)

して架橋し、600個前後集まった巨大なミセルである。カゼインNaでは、ミセル構造が壊れて水溶性が増加する。

2.5 蛋白質と乳化剤との関係(複合体の形成と競合吸着)

食品エマルションの安定化には、油脂の種類、蛋白質

質と乳化剤間の質的・量的関係が非常に重要な因子である。特に、蛋白質を含むエマルションでは、イオン性（食品の場合アニオン性）乳化剤の使用はほとんど必須であり、そのためには従来から大豆リン脂質が用いられてきた。これは、蛋白質／リン脂質の複合体を乳化に利用するためであるが、単なる混合では複合体は生成しにくく、その効果は不十分であった。親水性アニオン界面活性剤の大豆リソリン脂質（SLP）や、リソリン脂質と脂肪酸との混合物（大豆レシチンのホスホリパーゼA-2分解産物）は、静電結合で容易に蛋白質と複合体を作り、蛋白質を含むエマルションの安定化に有用である。蛋白質の疎水吸着に比べて、蛋白質／界面活性剤の複合体の疎水基は、蛋白質をより強固に油脂に吸着させるとみられるからである。

カゼインNaは、ショ糖エステルなど非イオン乳化剤とは結合しにくい。しかし、蛋白質の塩基性アミノ酸残基のアルギニンと、脂肪酸や、陰性脂質の大豆リソリン脂質とは容易に複合体を作る。さらに、アニオン乳化剤の量が増えると、次は乳化剤の疎水基と蛋白質の疎水部分との疎水性結合が起こる。SLPの場合は、計算によると、静電結合で約8分子が結合し、疎水結合を併せて、47分子程度がカゼインNaと結合するとみられる。水溶液のイオン強度がかなり大きいときには、非イオン乳化剤の疎水基は、蛋白質の疎水部分と疎水結合を起こす。しかし、通常の食品エマルションの製造条件では、複合体形成は起こりにくい。

蛋白質と界面活性剤（乳化剤）の間には吸着に競合関係があり、両者の共存下では油相界面に乳化剤が優先的に吸着する。蛋白質を吸着した界面のバルク水相に、非イオン乳化剤を加えると蛋白質は離脱する。複合体を作るイオン性乳化剤では、その量が増し蛋白質との結合サイトがなくなると、蛋白質が離脱し始める。カゼインNaでは、非イオン乳化剤が分子数比で蛋白質の10倍内外（重量比で1/5内外）あると、蛋白質が界面から排除され、乳化安定性が失われる。イオン性乳化剤では、この現象が蛋白質分子数の数十倍程度の分子数で起こる。図1-2および1-3は、以上の関係を模式的に示したものである。

3. 乳化剤のエマルション安定化とエマルション機能への役割

蛋白質とアニオン乳化剤を含むエマルション系では、蛋白質／乳化剤複合体（一種のリゾ蛋白質）が形成される。乳化剤量が適当であり、蛋白質が疎水性を増し、

疎水ドメインと複合体のアシル基で、蛋白質が油水界面に強固に吸着して、エマルションの安定性が増加するものと考え（図8）。乳化剤量は多いほど細かいエマルションが得られるが、多すぎれば蛋白質離脱でエマルションが不安定化する。アニオン乳化剤／非イオン乳化剤混合使用の場合は、蛋白質／アニオン乳化剤の結合が、静電結合である範囲が好適であろう。次にクリーム为例を挙げて、エマルション製造の際に留意すべき事項について、著者の考えを述べる。その原理や考え方は、他の水中油濁型の食品エマルションにも共通する。

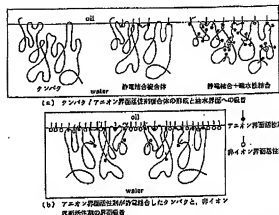


図8 タンパクと界面活性剤の複合物とその界面吸着想定図

3.1 クリーム類と乳化剤

生クリームは牛乳の濃縮物であるが、生クリームは高価でもあり、物性面で必ずしも需要家の要望を満たさない。このため、最近では大量の非脂肪クリーム（コーヒークリーム、ホイップクリーム）が生産されている。この種のクリームの油脂原料は、純植物性および植物性と乳脂とのコンパウンドである。1996年のクリーム類生産量は、生クリームは5万トン、コーヒークリームは5万トン、ホイップ用約11万トンと推定される。コーヒークリームのほぼ全量とホイップクリームのかんりの部分は、超高温瞬間（UHT）滅菌のロングライフ製品である。これらの製造には、油脂および乳化剤、水溶性原料の配合、処理条件およびアセプティック包装に、かなり高度な技術が要求される。なお、図9はホイップの完成したクリームの気泡の状態を示す写真である。

蛋白質は、クリーム類の品質と安定化に最大の貢献をなし、乳化剤の質と量（各種乳化剤の配合と添加量）は、ホイップ用やコーヒークリームなど、クリームに要求さ

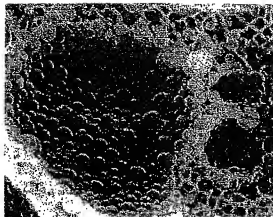


図9 ホイップしたクリームの泡、表面は脂肪球が凝集している

れる特性に大きく影響する。天然生クリームは、ホイップ、コーヒー、調理などの多くの用途に用いられるが、UHT滅菌すると、固化しやすさが低下して使えなくなる。UHT滅菌される人工的なクリームでは、用途に応じた機能特性と安定性を与えることはできても、すべての用途に適するものの製造はかなり困難である。クリームの油脂濃度は、コーヒー用で15~30%、ホイップ用で30~45%であり、油脂量が多いほど安定性の付与がむずかしい。

【油脂の選択】

コーヒークリーム用油脂には、SFC曲線が緩傾斜の油脂が適する。ホイップクリーム用油脂には、SFCの傾斜が適当で口どけがよく、攪はんで脂肪球が凝集する程度の結晶の存在が必要である。

【乳化剤の選択と配合】

クリーム脂肪球の表面近くは、比較的硬いトリグリセリドで覆われ、内部は液状油と結晶が含まれると見られる(図2-A)。そこで、コーヒークリームの安定には、ステアリン酸など飽和脂肪酸を親油基とする乳化剤が適する。ホイップクリームは、エマルションが流通時には安定であって、起泡時に不安定化して脂肪球が凝集する必要がある。このためには、オレイン酸のような不飽和脂肪酸と、飽和脂肪酸の乳化剤の併用が適する。ホイップクリームやアイスクリームには、モノグリセリドを用いるが、これも量が多いと蛋白質を離脱させ凝集促進の効果がある。また、蛋白質との複合体形成には、乳化剤として、大豆レシチン、酵素分解大豆レシチン、有機酸モノグリセリドの少量配合が好ましい。

【エマルション粒子の表面積と蛋白質、乳化剤の吸

着】

遠心沈降式やレーザー光回折式の粒度分布試験機で、エマルションの粒径分布や表面積が測定できる。蛋白質と乳化剤の量の選定は、脂肪球の総表面積が基準になる。例えば、平均粒径1 μ mの脂肪球の表面積は、油脂1g当たり約8 m^2 である。そこで、油脂25Wt%とカゼインNaを3.6Wt%を含むコーヒークリーム100gでは、脂肪球総表面積は約300 m^2 になる。このエマルションの乳化に、しよ糖エステル(SE11)と大豆リゾリン脂質(SLP)を用いるとする。界面への飽和吸着量は、カゼインNa(分子量約24,000)≈約2~3 mg/m^2 である。乳化剤の界面への最大吸着量は、それぞれ、SLP(M.W.570)=3.7 mg/m^2 、しよ糖エステルSE11(M.W.724)=2.4 mg/m^2 程度である。これらの吸着量をエマルション100gに当てはめてみると、SLP=740 mg 、SE11=480 mg になる。カゼインNaの1分子に、静電結合の範囲の5モルまたは8モルのSLPが結合したとすれば、エマルション100g中のSLPの結合量は、それぞれ、400 mg 、650 mg になる。

巨大分子である蛋白質/脂質の複合体の吸着速度は遅いので、機械的乳化によって出現した広い界面を直ちに保護するために、吸着の早い非イオン性の乳化剤は欠くことができない。そこで、モノグリセリド、ソルビタンエステル、しよ糖エステルやポリグリセリンエステルなどの存在が不可欠であろう。そして、適当量のアニオン乳化剤と非イオン乳化剤の組み合わせが、安定したエマルションを与えるはずである。

4. まとめ

蛋白質や乳化剤などの各成分の吸着は、同一界面で競合することを考慮し、適当な組み合わせを選ぶことで、優れたO/Wエマルションを得ることができる。蛋白質と乳化剤の必要量は、界面の面積(脂肪球の数と大きさ)の関数である。しかし、食品中には蛋白質以外に、乳化剤と複合体を作る澱粉などの多糖類があるので、これらも勘案する必要がある。蛋白質は多少過剰であっても悪影響は少ないが、乳化剤に関しては過不足のないように、実験を重ねる必要がある。

参考文献

- 1) E. Dickinson著、西成勝好監修、藤田哲、山本由富子訳「食品コロイド入門」李哲勝(1998)。
- 2) 藤田哲・林敏弘・和田正徳・榎本正幸：クリーム状組成

- 物、日特公、昭58-54850 (1983).
- 3) 藤田哲・金沢四郎: コーヒー用高粘性クリーム状組成物、日特公、昭 69-41669 (1984).
- 4) 安増毅・三井友枝: 水中油型乳化物製造法、日特開、平 5-236896 (1993).
- 5) 藤田哲・鈴木篤志・河合仁: 大豆リソリン脂質と乳蛋白

- 質との相互作用とそのエマルジョンへの影響、日本食品工業学会誌、41, No.12, 859 (1994).
- 6) 日比孝吉・藤田哲: クリーム状組成物、日特開、平4-34947 (1992).
- 7) 日比孝吉・藤田哲: クリーム状組成物、日特開、平5-23126 (1993).

海外情報

■「Algo Dynamics® (アルゴ・ディナミック)」 海藻を主成分とする初の舌下スプレー式栄養補助食品

Algo Dynamics®: le premier complément alimentaire en format spray sublingual à base d'algues marines

フランスのISI社は、海藻活用研究センター (CIS VA) と呼ばれる研究機関と共同で、新しい自然栄養補助食品のアルゴ・ディナミック®を開発しました。この製品は、体重軽減効果、強壮効果、精神安定効果、および老化防止効果があるとして知られている海藻を主成分として作られたものです。これは、舌の下側にスプレーすることによって摂取する珍しい栄養補助食品です。製品はコンパクトなばかりでなく、スプレーするだけで有効成分が胃液などの影響によって変質することなく迅速、かつ最も安全な状態で摂取されます。

天然成分から作り出されたアルゴ・ディナミック®には、ミネラル、微量元素、および各種ビタミンの含有量が特に多くふくまれた3種類の海藻から抽出された濃縮エッセンスが含まれています。海藻は、栄養摂取のための根を持たないため、血漿ときわめて類似した成分を持つ海水から成長に必要なあらゆる養分を吸収して、生体に不可欠の栄養素のバランスを保っています。

この栄養補助食品は、マグネシウム、鉄、亜鉛、カルシウム、ヨードに加えミネラル、微量元素、およびB12などを始めとする各種ビタミンの毎日の所要量を補給するのに役立ちます。このようにしてアルゴ・ディナミック®は、現代の生活様式によって、またストレス、および食習慣の変化によって不足しがちな特定の栄養素の欠乏の予防を助ける効果があります。1本で1ヵ月以上使用することができます。成分の96%を占める海藻の独特の風味も、ごく微量の天然香料で抑えられます。

このスプレーは噴射ガスを用いず、負圧ポンプを

使用して空気との接触を断ち、一切の汚染の危険から遠ざけるように配慮されています。同様に、食用のすべての食品に要求される有効成分の毒性試験、および無害性の検査も実施済みです。一度封を切られたものを容易に区別できるスリーブ及び特別の包装が用いられています。

またアルゴ・ディナミック®は、従来から減量のために用いられていた褐藻の一種でアスコフィロム: ノドソム (Ascophyllum nodosum) と言う学名を持つ海藻を含むため、食餌療法に併用すれば肥満解消に効果が得られると期待できます。

100人に評価試験をおこなった結果、1ヵ月後に効果が出たことが認められています。

会社名: ISI

担当者: Mr. Raymond LISBONA

所在地: 67, rue de Billancourt

92100 BOULOGNE FRANCE

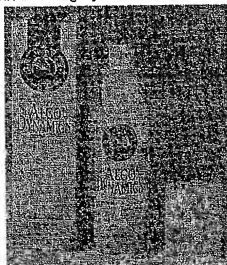
TEL: (33-1)48-25-73-49

FAX: (33-1)46-05-36-64

Email: sales@algodynamics.tn.fr

Homepage:

http://www.algodynamics.tn.fr



(フランス大使館産業技術広報センター、公報番号205C11/18)

